

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-292059

(43)Date of publication of application : 07.11.1995

(51)Int.Cl.

C08G 18/58

C08G 18/61

C09J175/04

C09K 3/10

(21)Application number : 07-040140

(71)Applicant : CEMEDINE CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1995

(72)Inventor : MAKINO JUNZO
ARAI YASUO
KAWAMOTO TAKAFUMI
KOMABA YUKIO
KISHIMOTO MASAACKI
AWANO YUICHIRO

(30)Priority

Priority number : 06 33798

Priority date : 03.03.1994

Priority country : JP

(54) HARDENING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hardening composition useful as a cold-setting adhesive or sealer by compounding as the essential ingredients a urethane prepolymer containing active polyisocyanates and isocyanate groups, an epoxy resin, and an amine.

CONSTITUTION: A hardening composition which contains as the essential ingredients a urethane prepolymer containing active polyisocyanates and isocyanate groups; an epoxy resin; and an amine. A modified silicone may also be contained as one of the essential ingredients or may be substituted for the epoxy resin.

***NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) The hardenability constituent characterized by containing the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) epoxy resins, and (3) amines as an indispensable component.

[Claim 2] (1) The hardenability constituent characterized by containing the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) denaturation silicone, and (3) amines as an indispensable component.

[Claim 3] (1) The hardenability constituent characterized by containing the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) epoxy resins, (3) denaturation silicone, and (4) amines as an indispensable component.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Room temperature setting is possible for this invention, and it has various degrees of hardness, and its adhesive property is good and it relates to the hardenability constituent suitably used as adhesives or a sealing material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the moisture hardening form urethane hardenability constituent had the selectivity of an adherend, and the primer aiming at adhesive grant is used in many cases, and it had the fault that an activity took time and effort.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without using a primer in view of the trouble of the above-mentioned conventional technique, room temperature setting is possible for this invention, and it has various degrees of hardness, and an adhesive property is good and it aims at offering the hardenability constituent suitably used as adhesives or a sealing material.

[0004]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the hardenability constituent of this invention contains the poly isocyanate of (1) activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) epoxy resins, and (3) amines as an indispensable component.

[0005] Moreover, the hardenability constituent of this invention can be constituted so that the poly isocyanate of (1) activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) denaturation silicone, and (3) amines may be contained as an indispensable component.

[0006] Furthermore, the hardenability constituent of this invention can also be constituted so that the poly isocyanate of (1) activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, (2) epoxy resins, (3) denaturation silicone, and (4) amines may be contained as an indispensable component.

[0007] If the poly isocyanate of activity and the isocyanate radical content urethane prepolymer which are used for this invention are generally known, they can be used, and they are not limited especially.

[0008] As a Pori hydroxyl compound which is one manufacture raw material of a polyurethane prepolymer, the various polyether polyols generally used for manufacture of an urethane compound, polyester polyol, polymer polyol, etc. are mentioned.

[0009] Polyether polyol is the product which carried out the addition polymerization of one sort of alkylene oxide, such as ethyleneoxide, propylene oxide, butylene oxide, and a tetrahydrofuran, or the two sorts or more to the compound which has two or more active hydrogen.

[0010] Here, as a compound which has two or more active hydrogen, polyhydric alcohol, amines, alkanolamines, and polyhydric phenols are mentioned, for example.

[0011] If it carries out to polyhydric alcohol, as amines [trimethylol propane / ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, a diethylene glycol, a glycerol,], ethanolamine, propanolamine, etc. are mentioned as alkanolamines and ethylenediamine, a hexamethylenediamine, etc. are mentioned for resorcinol and bisphenols as polyhydric phenols.

[0012] Moreover, polyester polyols are the condensate of polyhydric alcohol and a polybasicity carboxylic acid, the condensate of hydroxycarboxylic acid and polyhydric alcohol, the polymerization object of lactone, etc., and the compound previously illustrated by the term of polyether polyol is mentioned, for example for an adipic acid, a glutaric acid, an azelaic acid, boletic acid, a maleic acid, terephthalic acid, dimer acid, etc. as polybasicity carboxylic acids as polyhydric alcohol used for these.

[0013] Furthermore, the resultant of castor oil, castor oil, and ethylene glycol is also useful as a condensate of hydroxycarboxylic acid and polyhydric alcohol.

[0014] Moreover, a lactone polymerization object means that to which ring opening polymerization of epsilon-caprolactone, the alpha-methyl-epsilon-caprolactone, etc. was carried out by the suitable polymerization initiator.

[0015] Polymer polyol means what carried out the graft polymerization of the ethylene nature unsaturated compounds, such as acrylonitrile, styrene, and methyl (meta) acrylate, to said polyether polyol or polyester polyol, 1 and 2- or 1 and 4-polybutadiene polyols, or these hydrogenation objects, for example.

[0016] Although the above-mentioned thing may be illustrated as a Pori hydroxyl compound which is the manufacture raw material of a polyurethane prepolymer, and it may be independent one kind or two or more kinds may be used together, a with a weight average molecular weight of about 100 to 10000 thing is desirable, and what is 500 to about 5000 is still more desirable. As a poly isocyanate compound which is the manufacture raw material of another side of a polyurethane prepolymer, the various things used for manufacture of usual polyurethane resin are illustrated.

[0017] Specifically, 2, 4-tolylene diisocyanate, 2, 6-tolylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, xylenediisocyanate, diphenylmethane -4, 4'-diisocyanate, naphthylene -1, 5-diisocyanate and the compound that carried out hydrogenation of these, ethylene di-isocyanate, propylene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, ISOHO rosin isocyanate, triphenylmethane triisocyanate, etc. are mentioned.

[0018] Even when these poly isocyanate compounds are independent one sort, even if they use two or more sorts together, they are not cared about.

[0019] Moreover, especially the manufacture conditions of a polyurethane prepolymer are not limited, but are good on the manufacture conditions of the usual polyurethane prepolymer. Namely, what is necessary is just to make it react under the reaction temperature of about 50-100 degrees C, and ordinary pressure.

[0020] The epoxy resin used for this invention The bisphenol A mold epoxy resin, A bisphenol female mold epoxy resin, the bisphenol A D mold epoxy resin, etc. and the hydrogenation-ized above-mentioned epoxy resin, A novolak mold epoxy resin, a glycidyl ester mold epoxy resin, an urethane modified epoxy resin, Although the rubber modified epoxy resin guided from a nitrogen-containing epoxy resin, the epoxy resin guided from alcohols, polybutadiene, NBR, end carboxyl group NBR, etc., the fire-resistant mold epoxy resin containing a bromine, cycloaliphatic epoxy resin, etc. are mentioned It can be used if it is not the thing limited to this but the epoxy resin generally known. Moreover, mixture with the mono-epoxy compound for reducing the mixture of said epoxy resin and the viscosity of an epoxy resin can also be used.

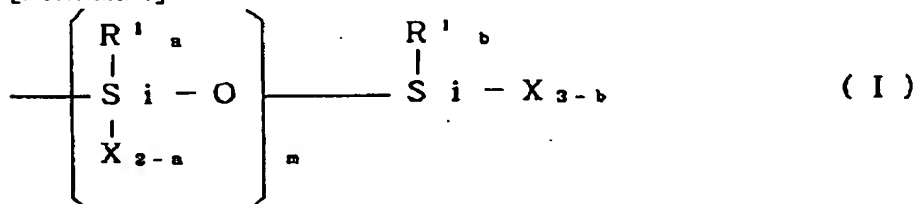
[0021] As denaturation silicone used for this invention Are shown in 11 3-page columns [of JP,58-41291,B] of - of 29 lines 6 pages of six columns of two lines. And JP,52-73998,A, JP,58-10418,A, The organic silicon system compound which has the silicon atom which the radical which can be hydrolyzed as shown by JP,62-230822,A and JP,63-12677,A combined in [at least two or more] a molecule, There is a thing like the constituent which consists of an oxy-alkylene polymer which has the silicon radical proposed by JP,60-228516,A, JP,63-112642,A, and JP,1-131271,A, and an acrylate (**) polymer which has a silicon radical (meta).

[0022] It has the (b) reactivity silicon radical currently indicated by especially JP,63-112642,A. a chain with the acrylic-acid alkyl ester monomeric unit and (or) alkyl methacrylate ester monomeric unit which have the alkyl group of the (1) carbon numbers 1-8 substantially (2) -- the copolymer which consists of the acrylic-acid alkyl ester monomeric unit and (or) alkyl methacrylate ester monomeric unit which have a with a carbon numbers of ten or more alkyl

group -- (**) -- if the hardenability constituent which consists of an oxy-alkylene polymer which has a reactant silicon radical is used, what was excellent in adhesion properties (for example, tuck range etc.) will be obtained. A reactant silicon radical is a silicon content functional group which can construct a bridge by forming siloxane association here, and the example of representation is expressed with the following general formula (I).

[0023]

[Formula 1]



[0024] (m from which the integer of 0, 1, or 2 and b of a hydroxyl group or a hydrolysis radical heterogeneous or of the same kind, and a are a= 2 for the integer of 0, 1, 2, or 3, and an organic radical univalent [the permutation of carbon numbers 1-20 or unsubstituted] in R1 or the Tori ORGANO siloxy radical, and X are not set to b= 3 among a formula is the integer of 0-18.)

[0025] A desirable reactant silicon functional group is a radical expressed with the following general formula (II) from points, such as economical efficiency.

[0026]

[Formula 2]



[0027] (the inside of a formula, and R1 -- the above -- the same -- n is the integer of 0, 1, or 2.)

[0028] Acrylate (meta) compounds which were proposed by tackifiers, such as vinyl system compounds, such as a vinyl chloride (**) polymer, a phenol resin system compound, petroleum resin, terpene phenol resin, and rosin ester resin, and JP,63-291918,A in these polymers and which reacted beforehand, such as an epoxy resin and a butyl acrylate (**) polymer, may be added if needed.

[0029] Although the ketimine which it will decompose [ketimine] as an amine used for this invention if it meets with primary amine, the second class amine, the third class amine, a polyamide amine, and moisture, and generates an amine, enamine, etc. are mentioned, it is not limited to this, and it can be used if it is the room-temperature-setting agent generally known. Moreover, what is necessary is just to use combining one sort or two sorts or more if needed, and when carrying out heat hardening, latency curing agents, such as a high-melting active hydrogen compound, can also be used.

[0030] As said primary amine, polymethylene diamine, polyether diamine, Aliphatic series diamines, such as a trimethyl hexamethylenediamine, diethylamino propylamine, Aminoethylethanolamine, the Tori (methylamino) hexane, tetraethylenepentamine, Aliphatic series polyamine, such as screw (hexamethylene) triamine, a MENSENJI amine, Annular aliphatic series polyamine, such as an isophorone diamine, 3, and 9-screw (3-aminopropyl)-SUPIRO [2, 4, 8, and 10-tetra-] [5, 5] undecane, Aromatic series diamines, such as aliphatic series aromatic amines, such as meta-xylene diamine and xylylene diamine, diamino diethyl diphenylmethane, and a meta-phenylenediamine, etc. are mentioned.

[0031] As said the second class amine, N-methyl piperazine, hydroxyethyl piperazine, a piperidine, a pyrrolidine, a morpholine, etc. are mentioned.

[0032] As said the third class amine, benzyl dimethylamine, 2-(dimethyl aminomethyl) phenol (DMP-10), 2, 4, 6-tris (dimethyl aminomethyl) phenol (DMP-30), Triethanolamine, tetramethyl guanidine, a pyridine, picoline, 1, 8-diaza bis-cyclo (5, 4, 0) undecene -1 (DBU), N-methyl

morpholine, triethylamine, N and N, N', N'-tetramethyl propanediamine, the screw (2-dimethyl diamino ethyl) ether, etc. are mentioned.

[0033] It is typical to be made by the reaction of the dimer acid (dimer fatty acid) and aliphatic series polyamine which are obtained as said polyamide amine by carrying out the thermal polymerization of the purification vegetable oil fatty acid from drying oil, semi-drying oil, tall oil, etc., functional groups are an amide and an amine, and if an end is primary amine or the second class amine, the thing of any structures can be used.

[0034] Anythings can be used if it is the ketimine which has the structure of the following type (III) more than a piece at least as said ketimine.

[0035]

[Formula 3]



[0036] It sets at a ceremony (III) and is R1 and R2. Hydrogen or a carbon number is the alkyl group or phenyl group of 1-6.

[0037] Anythings can be used if it is the enamine which has the structure of the following type (IV) more than a piece at least as said enamine.

[0038]

[Formula 4] $-CH=N-$ (IV)

[0039] As a high-melting active hydrogen compound of said latency curing agent, organic-acid hydrazides, such as a dicyandiamide and adipic-acid dihydrazide, diaminomaleonitrile, a melamine, etc. are mentioned.

[0040] One liquefaction can be performed when using latency curing agents, such as ketimine, enamine, and a high-melting active hydrogen compound, especially.

[0041] A diluent, a bulking agent, an adhesion grant agent, a curing catalyst, a thixotropy agent, a stabilizer, a water absorption agent, a foaming agent, etc. can be blended with the above-mentioned constituent if needed.

[0042] As a diluent, solvents, such as plasticizers, such as phthalic-acid alkyl benzyls, such as adipate, such as phthalic ester, such as dibutyl phthalate and a dioctyl phthalate, and di(2-ethylhexyl) adipate, and phthalic acid benzyl butyl ester, trimellitic acid ester, phosphoric ester, a benzoate, phthalic-acid polyester, adipic-acid polyester, and epoxidized soybean oil, a methanol, ethanol, and toluene, or a high boiler, a reactant diluent, etc. are raised.

[0043] As a bulking agent, whiting, precipitated calcium carbonate, a colloid calcium carbonate, a kaolin, talc, a silica, titanium oxide, an aluminum silicate, magnesium oxide, a zinc oxide, carbon black, glass balun, plastics balun, etc. are raised.

[0044] as an adhesive grant agent, various titanate systems or SHIRASHI system coupling agents (an amino silane, epoxy silane, etc.), the resultant of a coupling agent and an isocyanate compound, the resultant (for example, the resultant of various amino silanes and an epoxy silane, the condensation reaction product of the coupling agent alkoxy group more than dyad) of two or more kinds of coupling agents, etc. are mentioned, and these are independent -- or it can be mixed and used.

[0045] as a curing catalyst -- an urethane prepolymer -- receiving -- N-methyl morpholine, triethylamine, N and N, N', and N' -- independent in organometallic compounds, such as tertiary amine, such as - tetramethyl propanediamine and the screw (2-dimethylaminoethyl) ether, and octanoic-acid lead, naphthenic-acid lead, tin octanoate, and a dibutyl tin JIRAU rate, -- or it is mixed and used.

[0046] What is necessary is to, mention well-known silanol condensation catalysts, such as a multiple-valued carboxylic acid of the reactant of an organotin compound, alkyl acid phosphate, alkyl acid phosphate, and an amine, saturation, or partial saturation or its acid anhydride, an

aluminum chelate compound, and a titanate organic compound, for example, and just to use one sort or two sorts or more to denaturation silicone, if needed.

[0047] As an example of said organotin compound, dibutyltin dilaurate, dioctyl tin malate, dibutyltin diacetate, dibutyltin naphthalate, the first tin of octylic acid, a dibutyltin methoxide, dibutyltin diacetyl acetate, dibutyltin bar SATETO, etc. are mentioned, for example.

[0048] As a titanate organic compound, titanate, such as tetrabutyl titanate, tetra-isopropyl titanate, and triethanolamine titanate, is mentioned.

[0049] As a thixotropy agent, a colloid silica, hydrogenation castor oil, organic bentonite, a TORIBEN zylidene sorbitol, the precipitated calcium carbonate that carried out surface treatment are used, for example.

[0050] moreover -- as a stabilizer -- benzotriazols, such as location failure mold phenols, such as trade name IRUGA NOx 1010 and 1076 (Ciba-Geigy make) and reed NOx BHT and BB, and tinuvin 327 and 328 (Ciba-Geigy make), and SANORU LS- benzophenones, such as location failure mold amines, such as 770 and 744 (Ciba-Geigy make), and Tomi Thorpe 800 [the Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd. make], are used.

[0051] Especially a water absorption agent has an operation of the storage stabilizer of the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, and denaturation silicone, if the moisture of a silane compound etc. is absorbed, can use anythings and will not be limited especially.

[0052] In addition, a thing with work of the well-known storage stabilizer to the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, an epoxy resin, denaturation silicone, an amine, or a curing catalyst or a well-known inactive inhibitor can also be used if needed.

[0053] this invention person used to propose the hardenability constituent of this invention, in order to realize the purpose of reforming of a moisture hardening form urethane hardenability constituent. The blending ratio of coal of each component which constitutes the hardenability constituent of this invention can apply the loadings of the ten to epoxy resin 1000 section, and the ten to denaturation silicone 1000 section independently to the poly isocyanate of activity, and the isocyanate radical content urethane prepolymer 100 section, respectively.

[0054] Although a curing catalyst mainly acts to the poly isocyanate and the isocyanate radical content urethane prepolymer, or denaturation silicone of activity, it may act also to an epoxy resin according to the class. As for the loadings, it is desirable that it is 0 - 10 section extent, and they also change loadings with the combination of said hardening constituent according to the class again. So, desirable loadings check the engine performance each time, and should just opt for it.

[0055] An amine may act also as an adhesion grant agent as a curing agent, a hardening assistant, or a hardening accelerator depending on the case.

[0056] The loadings also change loadings with the combination of said hardening constituent further by the work according to the class again. So, desirable loadings check the engine performance each time, and should just opt for it.

[0057] the poly isocyanate of activity and an isocyanate radical content urethane prepolymer, an epoxy resin, denaturation silicone, an amine or a curing catalyst, and any -- respectively -- independent -- one sort -- or two or more sorts are combinable, and desirable combination checks description or the engine performance each time, and should just opt for it.

[0058]

[Example] Hereafter, the example of this invention is given and explained.

As shown in one to examples 1-12 and example of comparison 3 tables 1-3 (the figure which shows the loadings shown in Tables 1-3 is the weight section), each component was blended, using the vacuum PURENE tally mixer, for 10 minutes, mixed stirring was carried out and the purpose compound was obtained at the room temperature.

[0059]

[Table 1]

実施例No.	1	2	3	4	5	6
ケライト LA 2355	100	100	100	100	100	100
アデレンジ EPU 16A	50	50	50	50	50	50
ACR H 3384	10	—	—	—	—	—
ビバリジン	—	—	1	—	—	—
スミキア D	—	4	4	4	—	—
トマイド 215X	—	—	—	—	15	—
ヘンケル K-11	—	—	—	—	—	15
<※1>化合物	—	—	—	1	—	—
オースタン U-100	1	1	1	1	1	1

[0060]

[Table 2]

実施例No.	7	8	9	10	11	12
ケライト LA 2355	100	100	100	100	50	50
エポコート 828	50	100	200	—	50	50
サイル SAT-200	—	—	—	50	50	50
スミキア D	—	—	—	—	4	—
ヘンケル K-11	15	30	60	2	—	15
<※1>化合物	—	—	—	2	1	—
オースタン U-100	1	1	1	1	1	1

[0061]

[Table 3]

比較例No.	1	2	3
タケライト LA 2355	100	100	100
ヘンケル K-11	—	1	2
<*1>化合物	—	—	2
ネオスタン U-100	1	1	1

[0062] (Note) Each component in Tables 1-3 is as follows.

Bamboo light LA 2355: The trade name of the Takeda Chemical, Ltd. make and an urethane prepolymer.

ADEKA resin EPU16A: The trade name of the product made from Asahi Electrification, and an urethane modified epoxy resin.

Epicoat 828: The trade name of the product made from oil-ized Shell Epoxy, and the bisphenol A mold epoxy resin.

SAIRIRU SAT-200: The trade name of the Kaneka Co., Ltd. make and denaturation silicone resin.

Henkel KGaA K-11: The Henkel Hakusui make, the trade name of ketimine.

The compound of <*1> : Amino silane compound [γ -aminopropyl triethoxysilane, The Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make, the synthetic example 1 (in the reactor permuted with desiccation nitrogen gas) of dehydration product [JP,3-263421,A of trade name KBM903] and a carbonyl compound (methyl isobutyl ketone) Adding the molecular-sieve 30 section as the dehydration benzene 200 section, the γ -aminopropyl triethoxysilane 22.5 section, and a water absorption agent, and stirring under reflux of benzene at about 105 degrees C The azeotropy distillate of the condensation water generated by the reaction is carried out with benzene, the methyl-isobutyl-ketone 25 section being dropped gradually, and making it react to the bottom of stirring at about 105 degrees C after addition termination in addition for several [further] hours. When the distillate of water is lost (about 5 hours), it considers as reaction termination. Suction filtering out of the water absorption agent is carried out after reaction termination, finally the benzene which is a solvent, and superfluous methyl isobutyl ketone are evaporated by the evaporator, and a light-yellowish-brown-color liquid is obtained. It followed and obtained.] since — the becoming latency curing agent.

Neo SUTAN U-100: The trade name of the dibutyltin dilaurate made from Japanese East Chemistry.

ACRH3384: The product made from A C R, the trade name of primary amine.

Piperidine: The product made from Tokyo Chemicals Industry, the reagent article of the second class amine.

SUMIKYUA D: The trade name of the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make and the third class amine.

Toe MAIDO 215-X: The trade name of the product made from Fuji Chemicals Industry, and a polyamide amine.

[0063] About the obtained compound, the performance test as shown in Tables 4-6 was performed, and the result was shown in Tables 4-6. The compound obtained according to examples 1-12 has width of face in flexibility, all showed adhesives cohesive failure, and it has checked excelling in the adhesive property so that clearly from the result of Tables 4-6. On the other hand, it is elasticity and, as for the thing of the example of a comparison, it turned out that

each shows interface destruction and the adhesive property is falling.

[0064]

[Table 4]

実施例No.	引張りせん断接着強さ (kgf/cm ²)			
	木材相互	硬質 PVC	Fe	柔軟性
1	20 CF	15 CF	15 CF	軟
2	25 CF	20 CF	20 CF	軟
3	25 CF	20 CF	20 CF	軟
4	30 CF	25 CF	30 CF	軟
5	30 CF	30 CF	30 CF	軟
6	30 CF	25 CF	30 CF	軟

[0065]

[Table 5]

実施例No.	引張りせん断接着強さ (kgf/cm ²)			
	木材相互	硬質 PVC	Fe	柔軟性
7	100 CF	35 CF	80 CF	硬
8	120 材	35 CF	100 CF	硬
9	100 CF	35 CF	100 CF	硬
10	20 CF	20 CF	20 CF	軟
11	50 CF	40 CF	40 CF	やや軟
12	55 CF	35 CF	40 CF	やや軟

[0066]

[Table 6]

比較例No.	引張りせん断接着強さ (k g f / c m ²)			
	木材相互	硬質 PVC	F e	柔軟性
1	2 5 A F	1 5 A F	1 0 A F	軟
2	2 5 A F	1 0 A F	1 0 A F	軟
3	3 0 A F	1 5 A F	1 0 A F	軟

[0067] (Note) The performance test in Tables 4-6 was performed as follows.

** Tension shear bond strength was performed based on JISK6850 under 20 degree C and 65% RH, and the conditions of seven-day care of health. The valuation basis of the destructive condition indicated with the numeric value is as follows.

CF: Adhesives cohesive-failure AF:interface destructive material: Ingredient destructive ** flexibility stood the pawl from on the hardened material with a finger touch sensory test of 5mm, i.e., thickness, and evaluated it by interlocking condition of a pawl. The valuation basis is as follows.

** A pawl does not have the pile top.

a little -- **: -- the extent has [pile ****] a shallow pawl.

** A pawl is pile ****.

[0068]

[Effect of the Invention] As stated above, without using a primer, room temperature setting is possible for the hardenability constituent of this invention, and it has various degrees of hardness, and its adhesive property is good and it is suitably used as adhesives or a sealing material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-292059

(43) 公開日 平成7年(1995)11月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/58	NEK			
18/61	NEM			
C 0 9 J 175/04	J F B			
C 0 9 K 3/10	D			
	G			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-40140

(22) 出願日 平成7年(1995)2月28日

(31) 優先権主張番号 特願平6-33798

(32) 優先日 平6(1994)3月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000108111

セメダイン株式会社

東京都品川区東五反田4丁目5番9号

(72) 発明者 牧野 純三

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ

メダイン株式会社内

(72) 発明者 新井 康男

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ

メダイン株式会社内

(72) 発明者 川本 隆文

東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ

メダイン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石原 昭二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【目的】 プライマーを用いることなく、常温硬化が可能で、いろいろな硬度を有し、接着性が良好で、接着剤またはシーリング材として好適に用いられる硬化性組成物を提供する。

【構成】 (1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) エポキシ樹脂及び(3) アミンを必須成分として含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) エポキシ樹脂及び(3) アミンを必須成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) 変性シリコン及び(3) アミンを必須成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項3】 (1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) エポキシ樹脂、(3) 変性シリコン及び(4) アミンを必須成分として含有することを特徴とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、常温硬化が可能で、いろいろな硬度を有し、接着性が良好で、接着剤またはシーリング材として好適に用いられる硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、湿気硬化形ウレタン硬化性組成物は、被着材の選択性があり、接着性付与を目的としたプライマーが、用いられる場合が多く、作業に手間がかかるという欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑み、プライマーを用いることなく、常温硬化が可能で、いろいろな硬度を有し、接着性が良好で、接着剤またはシーリング材として好適に用いられる硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の硬化性組成物は、(1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) エポキシ樹脂及び(3) アミンを必須成分として含有する。

【0005】また、本発明の硬化性組成物は、(1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) 変性シリコン及び(3) アミンを必須成分として含有するように構成することができる。

【0006】さらに、本発明の硬化性組成物は、(1) 活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、(2) エポキシ樹脂、(3) 変性シリコン及び(4) アミンを必須成分として含有するように構成することもできる。

【0007】本発明に用いられる活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、一般に知られているものであれば使用することがで

き、特に限定されるものではない。

【0008】ポリウレタンプレポリマーの一方の製造原料であるポリヒドロキシル化合物としては、一般にウレタン化合物の製造に用いられる種々のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオールなどが挙げられる。

【0009】ポリエーテルポリオールとは、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフランなどのアルキレンオキサイドの1種もしくは2種以上を2個以上の活性水素を有する化合物に付加重合させた生成物である。

【0010】ここで、2個以上の活性水素を有する化合物としては、例えば、多価アルコール類、アミン類、アルカノールアミン類、多価フェノール類が挙げられる。

【0011】多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどが、アミン類としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが、アルカノールアミン類としては、エタノールアミン、プロパノールアミンなどが、また、多価フェノール類としてはレゾルシン、ビスフェノール類などが挙げられる。

【0012】また、ポリエステルポリオールとは、多価アルコールと多塩基性カルボン酸の縮合物、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールの縮合物、ラク톤の重合物などであり、これらに使用される多価アルコールとしては、先にポリエーテルポリオールの項で例示した化合物等が、多塩基性カルボン酸類としては、例えばアジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、ダイマー酸等が挙げられる。

【0013】さらに、ヒドロキシカルボン酸と多価アルコールの縮合物として、ヒマシ油、ヒマシ油とエチレングリコールの反応生成物も有用である。

【0014】また、ラク톤重合物とはε-カプロラクトン、α-メチルε-カプロラクトンなどを適当な重合開始剤で開環重合させたものをいう。

【0015】ポリマーポリオールとは、例えば、前記ポリエーテルポリオールないしはポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させたものや、1, 2-もしくは1, 4-ポリブタジエンポリオール、または、これらの水素添加物を言う。

【0016】ポリウレタンプレポリマーの製造原料であるポリヒドロキシル化合物として、上記のものが例示され、1種類単独でも、2種類以上を併用してもよいが、重量平均分子量100~10000程度のものが好ましく、500~5000程度のものがさらに好ましい。ポリウレタンプレポリマーの他方の製造原料であるポリイソシアネート化合物としては、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられる種々のものが例示される。

【0017】具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、及び、これらを水添した化合物、エチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジンイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等が挙げられる。

【0018】これらのポリイソシアネート化合物は、1種単独でも、2種以上を併用してもかまわない。

【0019】また、ポリウレタンプレポリマーの製造条件は、特に限定されず、通常のポリウレタンプレポリマーの製造条件でよい。すなわち、反応温度50～100℃程度、常圧下で反応させれば良い。

【0020】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や上記の水添化したエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、含窒素エポキシ樹脂、アルコール類から誘導されるエポキシ樹脂、ポリブタジエン、NBR、末端カルボキシル基NBR等から誘導されるゴム変性エポキシ樹脂、臭素を含有する難燃型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、一般に知られているエポキシ樹脂であれば使用することができる。また、前記エポキシ樹脂の混合物及びエポキシ樹脂の粘度を低下させるためのモノエポキ*

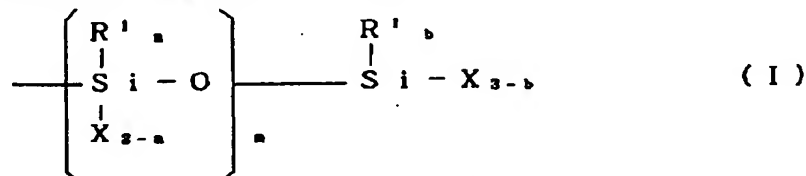
*シ化合物との混合物も使用することができる。

【0021】本発明に用いられている変性シリコンとしては、特公昭58-41291号公報の3ページの6欄29行～6ページの11欄2行に示される、ならびに特開昭52-73998号公報、特開昭58-10418号公報、特開昭62-230822号公報、特開昭63-12677号公報で示されるような加水分解可能な基が結合した珪素原子を分子中に少なくとも2個以上有する有機シリコン系化合物、特開昭60-228516号公報、特開昭63-112642号公報、特開平1-131271号公報で提案された珪素基を有するオキシアルキレン重合体と珪素基を有する(メタ)アクリレート(共)重合体よりなる組成物のようなものがある。

【0022】特に特開昭63-112642号公報に開示されている(イ)反応性珪素基を有し、分子鎖が実質的に(1)炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および(または)メタクリル酸アルキルエステル単量体単位と、(2)炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル単量体単位および(または)メタクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体、(ロ)反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなる硬化性組成物を用いると、接着特性(例えば、タックレンジなど)の優れたものが得られる。ここで反応性珪素基とは、シロキサン結合を形成することによって架橋しうる珪素含有官能基であり、代表例は、下記の一般式(I)で表される。

【0023】

【化1】



【0024】(式中、R¹は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基、Xは水酸基または異質もしくは同種の加水分解基、aは0、1、または2の整数、bは0、1、2または3の整数でa=2でかつb=3にならない、mは0～18※40

※の整数である。)

【0025】経済性などの点から好ましい反応性シリコン官能基は、下記の一般式(II)で表される基である。

【0026】

【化2】



【0027】(式中、R¹は前記におなじ、nは0、1又は2の整数である。)

【0028】これらのポリマー中に塩ビ(共)重合体などのビニル系化合物、フェノール樹脂系化合物、石油樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などの粘着付与剤、特開昭63-291918号公報に提案されたような予め反応したエポキシ樹脂、ブチルアク

リレート(共)重合体などの(メタ)アクリレート化合物などを必要に応じて添加しても良い。

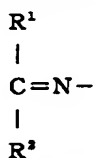
【0029】本発明に用いられるアミンとしては、一級アミン、二級アミン、三級アミン、ポリアミドアミン、水分と出会うと分解してアミンを発生させるケチミン、エナミン等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、一般に知られている常温硬化剤であれば使用する

ことができる。また、必要に応じて1種または2種以上を組み合わせて用いればよく、加熱硬化する場合には高融点活性水素化合物等の潜在性硬化剤を使用することもできる。

【0030】前記一級アミンとしては、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、トリ(メチルアミノ)ヘキサン、テトラエチレンペンタミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン等の脂肪族ポリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラスピロ〔5,5〕ウンデカン等の環状脂肪族ポリアミン、メタキシレンジアミン、キシリレンジアミン等の脂肪族芳香族アミン、ジアミノジエチルジフェニルメタン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ジアミン等が挙げられる。

【0031】前記二級アミンとしては、N-メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペリジン、ピロリジン、モルホリン等が挙げられる。

【0032】前記三級アミンとしては、ベンジルジメチル*



【0036】式(III)において、 R^1 、 R^2 は水素又は炭素数が1~6のアルキル基またはフェニル基である。

【0037】前記エナミンとしては下記式(IV)の構造を少なくとも一個以上有するエナミンであれば、どのようなものでも使用することができる。

【0038】

【化4】 $-CH=N-$ (IV)

【0039】前記潜在性硬化剤の高融点活性水素化合物としては、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジド等の有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリル、メラミン等が挙げられる。

【0040】特に、ケチミン、エナミン、高融点活性水素化合物等の潜在性硬化剤を用いる時には1液化ができる。

【0041】上記の組成物に必要なに応じて、希釈剤、充填剤、接着付与剤、硬化触媒、揺変剤、安定剤、水分吸収剤、発泡剤等が配合できる。

【0042】希釈剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ2エチルヘキシル等のアジピン酸エステル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルベンジル、トリメリット酸エステル、燐酸エステル、安息香酸エステル、フタル酸ポリエステル、アジピン酸ポリエステル、エポキシ化大豆油等の可塑剤、メタノール、エタノール、トルエ

*ルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-10)、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)、トリエタノールアミン、テトラメチルグアニジン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビスシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-1(DBU)、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、ビス(2-ジメチルジアミノエチル)エーテル等が挙げられる。

【0033】前記ポリアミドアミンとしては、乾性油、半乾性油、トール油等からの精製植物油脂肪酸を熱重合して得られるダイマー酸(2量体脂肪酸)と脂肪族ポリアミンとの反応によって作られるのが代表的で、官能基がアミドとアミンで、末端が一級アミンもしくは二級アミンであれば、どのような構造のものでも使用することができる。

【0034】前記ケチミンとしては下記式(III)の構造を少なくとも一個以上有するケチミンであれば、どのようなものでも使用することができる。

【0035】

【化3】

(III)

ン等の溶剤、または高沸点溶剤、反応性希釈剤等があげられる。

【0043】充填剤としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック、ガラスバルーン、プラスチックバルーン等があげられる。

【0044】接着性付与剤としては、各種チタネート系或いは、シラシ系カップリング剤(アミノシラン、エポキシシラン等)、カップリング剤とイソシアネート化合物との反応生成物、2種類以上のカップリング剤の反応生成物(例えば、各種アミノシランとエポキシシランの反応生成物、2分子以上のカップリング剤アルコキシ基の縮合反応生成物)等が挙げられ、これらは単独または混合して使用する事ができる。

【0045】硬化触媒としては、ウレタンプレポリマーに対しては、N-メチルモルホリン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル等の第3級アミン類、及びオクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物を単独または混合して使用する。

【0046】変性シリコーンに対しては、例えば、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステル

とアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸、又はその酸無水物、アルミニウムキレート化合物、有機チタネート化合物等の公知のシラノール縮合触媒が挙げられ、1種又は2種以上を必要に応じて用いられたい。

【0047】前記有機スズ化合物の具体例としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズナフタレート、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズメトキシド、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズパーサテート等が挙げられる。

【0048】有機チタネート化合物としては、テトラブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタン酸エステルが挙げられる。

【0049】揺動剤としては、例えば、コロイド状シリカ、水素添加ヒマシ油、有機ベントナイト、トリベンジリデンソルビトール、表面処理した沈降炭酸カルシウム等を使用する。

【0050】また安定剤としては、例えば商品名イルガノックス1010及び1076（チバガイギー社製）、ヨシノックスBHT、BBなどの位置障害型フェノール類、チヌビン327、328（チバガイギー社製）等のベンゾトリアゾール類、サノールLS-770及び744（チバガイギー社製）等の位置障害型アミン類、トミソープ800（吉富製薬（株）製）などのベンゾフェノン類を使用する。

【0051】水分吸収剤は、特に活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、変性シリコーンの貯蔵安定剤の作用があり、シラン化合物等の水分を吸収するものであればどのようなものでも使用することが可能で、特に限定するものでない。

【0052】この他、活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、エポキシ樹脂、変性シリコーン、アミン、または硬化触媒等に対する公知の貯蔵安定剤または公知の不活性防止剤の働きを持つものも必要に応じて使用できる。

【0053】本発明者は、湿気硬化形ウレタン硬化性組成物の改質という目的を実現するために、本発明の硬化性組成物を提案したものである。本発明の硬化性組成物を構成する各成分の配合割合は、活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー100部に対して、それぞれ独立に、エポキシ樹脂10～1000部、変性シリコーン10～1000部の配合量が適用できる。

【0054】硬化触媒は、主に活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーまたは変性シリコーンに対して作用するが、その種類によりエポキシ樹脂に対しても作用する場合がある。その配合量は、0～10部程度であることが好ましく、その種

類により、また、前記硬化組成物の組合せにより配合量も変わる。それ故、好ましい配合量は、その都度性能を確認して決められたい。

【0055】アミンは、硬化剤、硬化助剤、または硬化促進剤として、場合によっては接着付与剤としても作用する場合がある。

【0056】その配合量は、その種類により、また、その働きにより、さらに、前記硬化組成物の組合せにより配合量も変わる。それ故、好ましい配合量は、その都度性能を確認して決められたい。

【0057】活性のポリイソシアネートおよびイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、エポキシ樹脂、変性シリコーン、アミン、または硬化触媒、いずれも、それぞれ独立に、1種もしくは2種以上組合せることができ、好ましい組合せは、その都度性状または性能を確認して決められたい。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例をあげて説明する。

実施例1～12及び比較例1～3

表1～3（表1～3に示した配合量を示す数字は重量部である）に示したごとく、各成分を配合し、真空ブレンダーミキサーを用いて、室温で10分間、混合攪拌し、目的配合物を得た。

【0059】

【表1】

実施例No.	1	2	3	4	5	6
タライト LA 2355	100	100	100	100	100	100
アデカレジン EPU 16A	50	50	50	50	50	50
ACR H 3384	10	-	-	-	-	-
ビペリジン	-	-	1	-	-	-
スミキア D	-	4	4	4	-	-
トマイド 215X	-	-	-	-	15	-
ヘンケル K-11	-	-	-	-	-	15
<*1>化合物	-	-	-	1	-	-
ネオスタン U-100	1	1	1	1	1	1

【0060】

【表2】

実施例No.	7	8	9	10	11	12
タライト LA 2355	100	100	100	100	50	50
エポコート 828	50	100	200	-	50	50
サイリル SAT-200	-	-	-	50	50	50
スミキア D	-	-	-	-	4	-
ヘンケル K-11	15	30	60	2	-	15
<*1>化合物	-	-	-	2	1	-
ネオスタン U-100	1	1	1	1	1	1

【0061】

(6)

特開平7-292059

【表3】

比較例No.	1	2	3
タライト LA 2355	100	100	100
ヘンケル K-11	-	1	2
<*1>化合物	-	-	2
ネオスタン U-100	1	1	1

10

【0062】（注）表1～3における各成分は次の通りである。

タライト LA 2355：武田薬品（株）製、ウレタンプレポリマーの商品名。

20 アデカレジン EPU 16A：旭電化（株）製、ウレタン変性エポキシ樹脂の商品名。

エポコート 828：油化シェルエポキシ（株）製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の商品名。

サイリル SAT-200：鐘淵化学工業（株）製、変性シリコーン樹脂の商品名。

ヘンケル K-11：ヘンケル白水（株）製、ケチミンの商品名。

30 <*1>の化合物：アミノシラン化合物〔γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、信越化学工業（株）製、商品名 KBM903〕とカルボニル化合物（メチルイソブチルケトン）の脱水反応生成物〔特開平3-26342

1号公報の合成例1（乾燥窒素ガスで置換した反応器中に、脱水ベンゼン200部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン22.5部及び吸水剤としてモレキュラーシーブ30部を加え、約105℃にてベンゼンの還流下に攪拌しながら、メチルイソブチルケトン25部を徐々に滴下して加え、添加終了後、さらに数時間、約105℃にて攪拌下に反応させながら、反応により生成する縮合水をベンゼンと共に共沸留出させる。水の留出がなくなった時点（約5時間）で反応終了とする。反応終了後、吸水剤を吸引濾去し、最後にエバポレーターにより溶媒であるベンゼンと過剰のメチルイソブチルケトンを蒸発させ、淡黄褐色液体を得る。）に従って得た。）からなる潜在性硬化剤。

40 ネオスタン U-100：日東化学（株）製ジブチルスズジラウレートの商品名。

ACR H 3384：エー・シー・アール（株）製、一級アミンの商品名。

ビペリジン：東京化成工業（株）製、二級アミンの試薬品。

50 スミキア D：住友化学工業（株）製、三級アミンの商

品名。

トーマイド215-X:富士化成工業(株)製、ポリアミドアミンの商品名。

【0063】得られた配合物について、表4~6に示したような性能試験を行い、その結果を表4~6に示した。表4~6の結果から明らかなように、実施例1~12によって得られた配合物は、柔軟性に幅があり、いずれも接着剤凝集破壊を示し、接着性に優れていることが確認できた。これに対し、比較例のものは、軟質で、いずれも界面破壊を示し、接着性が低下していることがわ

かった。

【0064】

【表4】

実施例No.	引張りせん断接着強さ (kgf/cm ²)			
	木材相互	硬質 PVC	Fe	柔軟性
1	20CF	15CF	15CF	軟
2	25CF	20CF	20CF	軟
3	25CF	20CF	20CF	軟
4	30CF	25CF	30CF	軟
5	30CF	30CF	30CF	軟
6	30CF	25CF	30CF	軟

【0065】

【表5】

実施例No.	引張りせん断接着強さ (kgf/cm ²)			
	木材相互	硬質 PVC	Fe	柔軟性
7	100CF	35CF	80CF	硬
8	120材	35CF	100CF	硬
9	100CF	35CF	100CF	硬
10	20CF	20CF	20CF	軟
11	50CF	40CF	40CF	やや軟
12	55CF	35CF	40CF	やや軟

【0066】

【表6】

比較例No.	引張りせん断接着強さ (kgf/cm ²)			
	木材相互	硬質 PVC	Fe	柔軟性
1	25AF	15AF	10AF	軟
2	25AF	10AF	10AF	軟
3	30AF	15AF	10AF	軟

【0067】(注)表4~6における性能試験は次のように行った。

- ①引張り剪断接着強さはJISK6850に準拠し、20℃・65%RH、7日養生の条件下で行った。数値とともに記載された破壊状態の評価基準は次の通りである。

CF:接着剤凝集破壊

AF:界面破壊

材:材料破壊

②柔軟性は、指触官能テスト、即ち厚さ5mmの硬化物の上から爪を立てて爪の食い込み具合で評価した。評価基準は次の通りである。

- 硬:爪がくいこまない。

やや軟：爪がくいこむが、その程度が浅い。
軟：爪がくいこむ。

【0068】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明の硬化性組成*

*物は、プライマーを用いることなく、常温硬化が可能で、いろいろな硬度を有し、接着性が良好で、接着剤またはシーリング材として好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 駒場 幸雄
東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内

(72)発明者 岸本 正昭
東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内

(72)発明者 粟野 雄一郎
東京都品川区東五反田4丁目5番9号 セ
メダイン株式会社内